

SYNTHETIC RESIN AQUEOUS DISPERSION AND ITS USE

Patent number: JP11021460
Publication date: 1999-01-26
Inventor: SEKI SHINJI; MATSUZAKI YORIAKI; OI TATSU;
KIYONO KAZUHIRO; KOUGO OSAMU; KIKUTA
YOSHIO
Applicant: MITSUI CHEMICALS INC
Classification:
- international: C08L101/02; C08L75/04; C09D5/32; C09D175/04;
C09D201/02; C09K3/00; G02B5/22
- european:
Application number: JP19970178571 19970703
Priority number(s): JP19970178571 19970703

Report a data error here

Abstract of JP11021460

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject aqueous dispersion useful as heat-absorbing paints efficiently shutting out thermic rays, by including a resin chemically binding a compound absorbing rays in the near-infrared region to the skeleton of the resin. **SOLUTION:** This aqueous dispersion is obtained by including a resin, in its skeleton, which is produced by reacting (A) a multi-functional isocyanate compound (ethylene isocyanate, etc.), with (B) a compound having at least two functional groups, in each molecule of it, reactive with the isocyanate group of the compound A (ethylene glycol, etc.), and (C) a compound having at least one functional group, in each molecule of it, reactive with the isocyanate group of the compound A, also, absorbing rays in the infrared region (especially, phthalocyanine-based compounds, naphthelon cyanine-based compounds and anthraquinone-based compounds).

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-21460

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月26日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 L 101/02

C 0 8 L 101/02

75/04

75/04

C 0 9 D 5/32

C 0 9 D 5/32

175/04

175/04

201/02

201/02

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-178571

(22) 出願日

平成9年(1997) 7月3日

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 関 真志

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 松▲崎▼ ▲頼▼明

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72) 発明者 大井 龍

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成樹脂水分散体及びその用途

(57) 【要約】

【解決手段】 近赤外線領域の波長を吸収する化合物が樹脂骨格中に化学的に結合された合成樹脂水分散体及び該合成樹脂水分散体を用いる熱線吸収塗料、熱線吸収フィルター。

【効果】 得られた熱線吸収フィルターは、熱線遮断性、耐候性、耐薬品性に優れ長期にわたって安定した状態を保つ。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 樹脂骨格中に、近赤外線領域の波長を吸収する化合物が化学的に結合された樹脂を含有する合成樹脂水分散体。

【請求項 2】 樹脂が、下記の (1) ~ (3) の化合物

(1) 多官能イソシアネート化合物、(2) 化合物

(1) のイソシアネート基と反応し得る官能基を、1 分子中に少なくとも 2 個有する化合物、(3) 化合物

(1) のイソシアネート基と反応し得る官能基を、1 分子中に少なくとも 1 個有し、かつ近赤外線領域の波長を吸収する化合物、を反応させて得られる樹脂である請求項 1 記載の合成樹脂水分散体。

【請求項 3】 近赤外線領域の波長を吸収する化合物

(3) において、化合物 (1) のイソシアネート基と反応し得る官能基が、水酸基、アミノ基、チオール基であることを特徴とする請求項 2 記載の合成樹脂水分散体。

【請求項 4】 近赤外線領域の波長を吸収する化合物

(3) が、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、アントラキノン系化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の合成樹脂水分散体。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の合成樹脂水分散体を用いて得られる熱線吸収塗料。

【請求項 6】 請求項 5 記載の熱線吸収塗料を用いて得られる熱線吸収フィルター。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、近赤外線領域の波長を吸収する機能を有した合成樹脂水分散体、及び該合成樹脂水分散体を用いた熱線吸収塗料、熱線吸収フィルターに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、熱線を遮断する材料として、PET フィルムやガラス板上に酸化インジウム、酸化錫などの金属酸化物と金銀などの金属を交互に積層した熱線反射フィルターが知られている。特開平 8-165444 では、常温乾燥型水性有機樹脂溶液に、紫外線吸収用金属酸化物、および、必要に応じて、赤外線吸収用金属酸化物を配合してなることを特徴とする光線遮蔽剤に関する記載がある。しかし、該遮蔽剤は紫外線を遮断する性能には優れるものの、赤外線領域の波長を吸収するには不十分であり、熱線を遮断する効果が低かった。また、これらの溶液から得られた皮膜は、水で簡単に洗い流せるという利点を有するものの、窓ガラスなどの屋外用途等に用いた場合、降雨時に対する皮膜の耐久性に難があり、さらに水に溶解して流れ出た樹脂、金属酸化物の環境面に対する影響の面でも問題があった。これらのフィルターは、複雑な製造工程を要するため、製品コ

低いものが多く、ショーウィンドーや、自動車のフロントウィンドー等の高い光線透過率が要求される用途には不適であった。

【0003】最近では、有機系、無機系問わず、赤外線領域の波長を吸収する化合物を樹脂等と混合したコーティング剤を用いて、PET フィルム上に塗工した熱線吸収フィルターも存在するが、

1) 樹脂と近赤外線吸収化合物との相溶性が悪いため、透明で均一なフィルターが得にくい、

2) 近赤外線吸収化合物の分散状態が悪いためフィルターの吸収特性を悪化させてしまう、

3) 経時変化で該化合物が塗膜表面にブリードし、初期の熱線吸収効果が低下するため、長期での使用が困難である、

4) 有機溶剤あるいは多量の金属酸化物等を用いているため、人体及び周辺環境への負荷が大きい、等の問題点が挙げられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、上記の問題点を解決し、簡便に、かつ効率的に近赤外線を吸収することで熱線を遮断し、しかも、長期にわたって優れた耐候性を有する近赤外線吸収化合物を含有する合成樹脂水分散体、及び該合成樹脂水分散体化合物を用いた熱線吸収塗料、熱線吸収フィルターを提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、水中に分散されている近赤外線吸収化合物を含有した合成樹脂が近赤外線領域の波長を効率的に吸収し、熱線を遮断する効果が高く、また該樹脂を基材にコーティングして得られた塗膜は、長期の屋外暴露にさらされても熱線遮断効果に優れ、熱線を吸収する化合物が塗膜からブリード、溶出することが無いことを見出し、本発明に到った。

【0006】すなわち、本発明は、

①樹脂骨格中に、近赤外線領域の波長を吸収する化合物が化学的に結合された樹脂を含有する合成樹脂水分散体、

②樹脂が下記の (1) ~ (3) の化合物を反応させて得られる樹脂である前記①の合成樹脂水分散体、(1) 多官能イソシアネート化合物、(2) 化合物 (1) のイソシアネート基と反応し得る官能基を、1 分子中に、少なくとも 2 個有する化合物、(3) 化合物 (1) のイソシアネート基と反応し得る官能基を、1 分子中に、少なくとも 1 個有し、かつ近赤外線領域の波長を吸収する化合物

③近赤外線領域の波長を吸収する化合物 (3) において、化合物 (1) のイソシアネート基と反応し得る官能基が水酸基、アミノ基、チオール基である前記②記載の

④近赤外線領域の波長を吸収する化合物(3)が、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、アントラキノ系化合物である前記①～③記載の合成樹脂水分散体、

⑤前記①～④記載の合成樹脂水分散体を用いて得られる熱線吸収塗料、

⑥前記⑤の熱線吸収塗料を用いて得られる熱線吸収フィルター、に関するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の合成樹脂水分散体は、近赤外線領域の波長を吸収する機能を有した樹脂を含有する合成樹脂水分散体である。本発明において、「水分散体」とは、媒体が水単独の場合、および水と有機溶剤の混合溶液の場合のいずれの状態をもさす。本発明の合成樹脂水分散体中の樹脂の形態としては、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系、ポリエステル系樹脂等、特に制限されるものではない。中でもポリウレタン系樹脂が、樹脂製造時に近赤外線を吸収する化合物を他の単量体と反応させ易い点で好ましい。

【0008】本発明で用いられるポリウレタン系樹脂

は、下記の(1)～(3)の化合物を反応させて得られる樹脂である。すなわち、(1)多官能イソシアネート化合物、(2)化合物(1)のイソシアネート基と反応し得る官能基を、1分子中に、少なくとも2個有する化合物、(3)化合物(1)のイソシアネート基と反応し得る官能基を、1分子中に、少なくとも1個有し、かつ近赤外線領域の波長を吸収する化合物、を反応させて得られる樹脂である。

【0009】多官能イソシアネート化合物(1)としては、例えば、エチレンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、2,2-ジメチルペンタンジイソシアネート、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、ブテンジイソシアネート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアネート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,6,11-ウンデカトリイソシアネート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアネート、1,8-ジイソシアナト-4-イソシアナトメチルオクタン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアナト-5-イソシアナトメチルオクタン、ビス(イソシアナトエチル)カーボネート、ビス(イソシアナトエチル)エーテル、1,4-ブチレンジグリコールジプロピルエーテル- ω , ω' -ジイソシアネート、リジンジイソシアナトメチルエステル、リジントリイソシアネート、2-イソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトエチル-2,6-ジイソシアナトプロピル-

イソシアナート、ビス(イソシアナトエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトプロピル)ベンゼン、 α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナトブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナトメチル)ナフタレン、ビス(イソシアナトメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナトエチル)フタレート、メシチレントリイソシアネート、2,6-ジ(イソシアナトメチル)フラン等の脂肪族ポリイソシアネート、

【0010】イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアネート、2,2-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ビス(4-イソシアナト-n-ブチリデン)ペンタエリスリトール、ダイマ酸ジイソシアネート、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-5-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-5-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-6-イソシアナトメチル-ビスシクロ[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビスシクロ[2,2,1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-3-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビスシクロ[2,1,1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-5-(2-イソシアナトエチル)-ビスシクロ[2,1,1]-ヘプタン、2-イソシアナトメチル-2-(3-イソシアナトプロピル)-6-(2-イソシアナトエチル)-ビスシクロ[2,2,1]-ヘプタン、ノルボルナンビス(イソシアナトメチル)等の脂環族ポリイソシアネート、

【0011】フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、エチルフェニレンジイソシアネート、イソプロピルフェニレンジイソシアネート、ジメチルフェニレンジイソシアネート、ジエチルフェニレンジイソシアネート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアネート、トリメチルベンゼントリイソシアネート、ベンゼントリイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、メチルナフタレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ビペ-

ナトフェニル) エチレン、3, 3'-ジメトキシビフェニル-4-4'-ジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメリックMDI、ナフタレントリイソシアネート、ジフェニルメタン-2, 4, 4'-トリイソシアネート、3-メチルジフェニルメタン-4, 6, 4'-トリイソシアネート、4-メチルジフェニルメタン-3, 5, 2', 4', 6'-ペンタイソシアネート、フェニルイソシアナトメチルイソシアネート、フェニルイソシアナトエチルエチルイソシアネート、テトラヒドロナフチレンジイソシアネート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、1, 3-プロピレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ベンゾフェノンジイソシアネート、ジエチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアネート、ジベンゾフランジイソシアネート、カルバゾールジイソシアネート、エチルカルバゾールジイソシアネート、ジクロロカルバゾールジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、

【0012】チオジエチルジイソシアネート、チオプロピルジイソシアネート、チオジヘキシルジイソシアネート、ジメチルスルフォンジイソシアネート、ジチオジメチルジイソシアネート、ジチオジエチルジイソシアネート、ジチオプロピルジイソシアネート、ジシクロヘキシルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート等の含硫脂肪族イソシアネート、ジフェニルスルフィド-2, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3', 4, 4'-ジイソシアナトジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアナトメチルベンゼン)スルフィド、4, 4'-メトキシベンゼンチオエチレングリコール-3, 3'-ジイソシアネート等の芳香族スルフィド系イソシアネート、ジフェニルジスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、2, 2'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-6, 6'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5, 5'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシジフェニルジスルフィド-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキシジフェニルジスルフィド-3, 3'-ジイソシアネート等の脂肪族ジスルフィド系イソシアネート、

【0013】ジフェニルスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、ベンジディンスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、ジフェニルメタンスルホン-4, 4'-ジイソシアネート、4-メチルジフェニルメタンスルホン-

フェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジイソシアネートジベンジルスルホン、4, 4'-ジメチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジ-tert-ブチルジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-メトキシベンゼンエチレンジスルホン-3, 3'-ジイソシアネート、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン-3, 3'-ジイソシアネート等の芳香族スルホン系イソシアネート、4-メチル-3-イソシアナトベンゼンスルホニル-4'-イソシアナトフェノールエステル、4-メトキシ-3-イソシアナトベンゼンスルホニル-4'-イソシアナトフェノールエステル等のスルホン酸エステル系イソシアネート、4, 4'-ジメチルベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-4, 4'-ジイソシアネート、4, 4'-ジメトキシベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-3, 3'-ジイソシアネート、4-メチル-3-イソシアナトベンゼンスルホニル-4'-イソシアネート等の芳香族スルホン酸アミド系イソシアネート、チオフェン-2, 5-ジイソシアネート、チオフェン-2, 5-ジイソシアナトメチル、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソシアネート、1, 4-ジチアン-2, 5-ジイソシアナトメチル等の含硫複素環化合物等が挙げられる。

【0014】またこれらの塩素置換体、臭素置換体、フッ素置換体などのハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ビュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等も使用できるが、上記化合物以外の多価イソシアネート化合物を使用してもかまわない。また、これらの多価イソシアネート化合物は、1種または2種以上の混合物で使用することもできる。

【0015】上記化合物のうち、合成樹脂水分散体、及びそれを用いて得られた熱線吸収塗料、熱線吸収フィルターの熱安定性、光安定性の点、又は入手のし易さの面から、脂肪族イソシアネート及び脂環族イソシアネート化合物が好ましく、それらの中でもヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンビス(イソシアナトメチル)、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、及びこれらの誘導体が特に好ましい。

【0016】多官能イソシアネート化合物(1)と反応し得る官能基を、1分子中に、少なくとも2個有する化合物(2)としては、例えば、以下のものが挙げられる。ポリオール化合物：エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコー-

ルプロパン、ブタントリオール、1, 2-メチルグリコサイド、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、ソルビトール、エリスリトール、スレイトール、リビトール、アラビニトール、キシリトール、アリトール、マニトール、ドルシトール、イディトール、グリコール、イノシトール、ヘキサントリオール、トリグリセロール、ジグリペロール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラエチレンエーテルグリコール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、シクロブタンジオール、シクロペンタンジオール、シクロヘキサンジオール、シクロヘプタンジオール、シクロオクタンジオール、シクロヘキサジメタノール、ヒドロキシプロピルシクロヘキサノール、トリシクロ[5, 2, 1, 0, 2, 6]デカンジメタノール、ビシクロ[4, 3, 0]ノナンジオール、ジシクロヘキサンジオール、トリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカンジオール、ビシクロ[4, 3, 0]ノナンジメタノール、トリシクロ

[5, 3, 1, 1]ドデカンエタノール、ヒドロキシプロピルトリシクロ[5, 3, 1, 1]ドデカノール、スピロ[3, 4]オクタンジオール、1, 1'-ビシクロヘキシリデンジオール、シクロヘキサントリオール、マルチトール、ラクチトール等の脂肪族ポリオール、

【0017】ジヒドロキシナフタレン、トリヒドロキシナフタレン、テトラヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシベンゼン、ベンゼントリオール、ビフェニルテトラオール、ピロガロール、(ヒドロキシナフチル)ピロガロール、トリヒドロキシフェナントレン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、キシリレングリコール、ジ(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン、ビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、テトラブロムビスフェノールA、テトラブロムビスフェノールA-ビス(2-ヒドロキシエチルエーテル)、ビスフェノールS等の芳香族ポリオール、ジプロモネオペンチルグリコール等のハロゲン化ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカプロラクトン、ポリチオエーテルポリオール、ポリアセタールポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、ポリチオエーテルポリオール、ポリブタジエンポリオール、フランジメタノール、更に、シュウ酸、グルタミン酸、アジピン酸、酢酸、フタル酸、イソフタル酸、サリチル酸、ピロメリット酸等の有機酸と前記ポリオールとの縮合反応生成物、前記ポリオールとエチレンオキシドや、プロピレンオキシド等アルキレンオキシドとの付加反応生成物、アルキレンポリアミンとアルキレンオキシドとの付加反応生成物、

【0018】2, 2-ジメチロール乳酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、3, 4-ジアミノブ

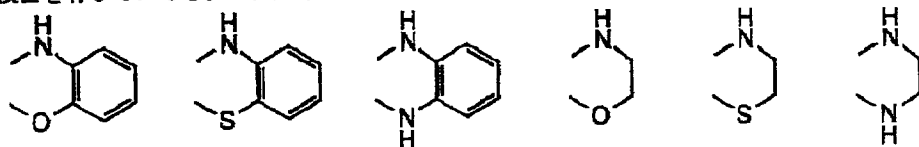
ホン酸、及びこれらのカプロラクトン変性品、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1, 2-プロパンジオール、グリセリンジ(メルカプトアセテート)、1-ヒドロキシ-4-メルカプトシクロヘキサノール、2, 4-ジメルカプトフェノール、2-メルカプトヒドロキノン、4-メルカプトフェノール、1, 3-ジメルカプト-2-プロパノール、2, 3-ジメルカプト-1, 3-ブタンジオール、ペンタエリスリトールトリス(3-メルカプトプロピオネート)、ペンタエリスリトールトリス(チオグリコレート)、ペンタエリスリトールペンタキス(3-メルカプトプロピオネート)、ヒドロキシメチルトリ(メルカプトエチルチオメチル)メタン、1-ヒドロキシエチルチオ-3-メルカプトエチルチオベンゼン、4-ヒドロキシ-4'-メルカプトジフェニルスルフォン、2-(2-メルカプトエチルチオ)エタノール、ジヒドロキシエチルスルフィドモノ(3-メルカプトプロピオネート)、ジメルカプトエタンモノ(サルチレート)、ヒドロキシエチルチオメチルトリ(メルカプトエチルチオ)メタン等が挙げられる。

【0019】この他、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、 α , α' -メチレンビス(2-クロロアニリン)3, 3'-ジクロロ- α , α' -ビフェニルアミン、m-キシレンジアミン、イソフォロンジアミン、N-メチル-3, 3'-ジアミノプロピルアミン、ノルボルネンジアミン等のポリアミノ化合物、セリン、リジン、ヒスチジン等の α -アミノ酸、更にこれら上記の活性水素化合物のハロゲン置換体も使用することが出来る。これらはそれぞれ単独で、また、2種類以上混合して用いても良い。

【0020】多官能イソシアネート化合物と反応し得る官能基を、1分子中に、少なくとも1個有し、かつ、近赤外線領域の波長を吸収する化合物(3)は、700nm以上の近赤外線領域に吸収を示し、樹脂および溶剤への相溶性の高い化合物であり、熱線吸収塗料、熱線吸収フィルター等への応用が容易なものである。本発明で用いる近赤外線領域の波長を吸収する化合物は、近赤外線領域の波長を吸収するものであればどのような色素骨格を有していてもよく、特に限定されない。例えば、フタロシアニン系化合物、ナフトロシアニン系化合物、アントラキノン系化合物の他に、シアニン系化合物、アミニウム系化合物、ジインモニウム系化合物、ピリリウム系化合物、スクワリウム系化合物、ニッケル錯体系化合物等を単独あるいは混合物として用いることができる。特に

フタロシアニン系化合物、アントラキノン系化合物が挙げられる。

【0021】多官能イソシアネート化合物と反応しうる官能基としては、特に限定されないが、実用的には、水酸基、チオール基、アミノ基等が挙げられ、それらが混在していてもよい。これらの官能基は、前記フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、アントラキノン系化合物などの基本骨格に直接結合していてもよく、また、置換基を有していてもよいアルキレン基、置



【0023】本発明で用いる近赤外線領域の波長を吸収する化合物として、フタロシアニン系化合物は、例えば、特開平3-62878号、特開平4-320466号、特開平8-60008号等に記載の化合物であり、フタロシアニン化合物に対応した置換基を有するフタロニトリル誘導体あるいはフタル酸誘導体を触媒存在下、フタロシアニン化合物の中心金属に対応した金属化合物と反応させることで製造できる。ナフタロシアニン系化合物は、例えば、特開昭63-270765号、特開平2-296885号に記載の化合物であり、ナフタロシアニン化合物に対応した置換基を有するジシアノナフタレン誘導体あるいはナフタレンジカルボン酸誘導体を触媒存在下、ナフタロシアニン化合物の中心金属に対応した金属化合物と反応させることで製造できる。アントラキノン系化合物は、例えば、特開昭48-624号、特開昭61-291651号、特開平1-172458号等に記載の化合物であり、1,4-ジアミノ-2-アミノカルボニルアントラキノン誘導体とシアノ化合物とを反応させ、閉環させた化合物を、さらに硫化水素と反応させる製造方法、1,4,5,8-テトラクロルアントラキノンと対応するアニリン誘導体とを触媒存在下、反応させる製造方法、1,4-ジ置換アミノ-5,8-ジヒドロキシアントラキノン誘導体と青酸化合物とを反応させる製造方法等で製造される。これら化合物は例示にすぎず、これらに限定されるものではない。

【0024】本発明の近赤外線領域の波長を吸収する機能を有した合成樹脂水分散体の製造方法は、いずれの樹脂系においても公知の製造法を用いることができ、特に限定されるものではない。例えば、ポリウレタン系樹脂水分散体の場合、以下のような方法が例として挙げられる。

①多官能イソシアネート化合物(1)、化合物(1)のイソシアネート基と反応し得る官能基を1分子中に少なくとも2個有する化合物(2)、化合物(1)のイソシアネート基と反応し得る官能基を1分子中に少なくとも

換基を有していてもよいアリーレン基等の連結基を介して結合していてもよく、また、特に限定されないが、窒素原子を介して下記で表されるような環(化1)を形成していてもよい。すなわち、本発明で用いられる近赤外線領域の波長を吸収する化合物は、前記の色素の基本骨格に少なくとも一つ以上の活性水素を持つものである。

【0022】

【化1】

(3)、および、化合物(1)のイソシアネート基と反応し、かつ親水性官能基または中和により親水性となり得る原子団を有する化合物(4)を、イソシアネート基が過剰になるような当量比で、適当な有機溶剤の存在下または非存在下に反応させ、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを製造する。その後、三級アミン等の中和剤により、上記プレポリマー中の親水性となり得る原子団を中和する。ついで、この中和プレポリマーを、鎖伸長剤含有または非含有の水溶液中に投入して、反応させた後、必要に応じ、系内の有機溶剤を除去して水分散液を得る方法。

【0025】②上記の方法で得た未中和のウレタンプレポリマーを、中和剤を含有し、かつ鎖伸長剤を有し、または有しない水溶液中に投入して反応させて水分散液を得る方法。

③前記①の方法で得た中和済みのウレタンプレポリマー中に、鎖伸長剤を有し、または有さない水溶液を加え、反応させて水分散液を得る方法。

④前記①の方法で得た未中和のウレタンプレポリマー中に、中和剤を含有し、かつ鎖伸長剤を有し、または有さない水溶液を加え、反応させて水分散液を得る方法。

⑤多官能イソシアネート化合物(1)、化合物(1)と反応し得る官能基を1分子中に少なくとも2個有する化合物(2)、化合物(1)と反応し得る官能基を1分子中に少なくとも1個有し、かつ近赤外線領域の波長を吸収する化合物(3)を、イソシアネート基が当量以上になるような当量比で、適当な有機溶剤の存在下または非存在下に反応させ、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを製造する。その後、該プレポリマーを、乳化剤を含有し、かつ鎖伸長剤含有または非含有の水溶液中に投入して反応させた後、必要に応じ、系内の有機溶剤を除去し水分散液を得る方法。

⑥前記⑤の方法で得たウレタンプレポリマーに、乳化剤を添加し、鎖伸長剤含有または非含有水溶液を投入して反応させて水分散液を得る方法。

(4)としては、好ましくは、2, 2-ジメチロール乳酸、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、3, 4-ジアミノブタンスルホン酸、3, 6-ジアミノ-2-トールエンズルホン酸等が挙げられる。また、親水性基の量(酸価)は、好ましくは、固型分換算で5~60KOHmg/gである。

【0027】本発明に用いられる鎖伸長剤としては、例えば、水、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシレンジアミン、 α , α' -メチレンビス(2-クロルアニリン)、3, 3'-ジクロル- α , α' -ビフェニルアミン、m-キシレンジアミン、イソフォロンジアミン、N-メチル-3, 3'-ジアミノプロピルアミン、及びジエチレントリアミンとアクリレートとのアダクトまたはその加水分解生成物等のポリアミン類が適当である。

【0028】本発明の水分散液を得る際に使用する溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられるが、特に限定されるものではなく、これらの溶剤は単独で、または2種類以上の混合状態で用いることが出来る。

【0029】本発明の合成樹脂水分散体において、近赤外線吸収能を有する化合物の添加量は、目的の近赤外線吸収能、合成樹脂水分散体あるいは該水分散体を用いて得られる熱線吸収塗料を塗布したときの膜厚等によって異なるが、通常塗料の不揮発分に対して、0.001~30%である。本発明に用いられる合成樹脂水分散体は、必要に応じ、有機溶剤、顔料、染料、乳化剤、界面活性剤、増粘剤、レベリング剤、チクソトロピー付与剤、消泡剤、充填剤、沈降防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、減粘剤、発泡剤、その他の慣用成分を含有しても良い。さらに、必要に応じて、長波長領域の波長を遮断するために、無機系化合物を加えることもできる。

【0030】また、本発明で得られた合成樹脂水分散体は、他の水溶性樹脂、水分散体とブレンドして用いたり、他の成分と反応させることによって変性体としても使用できる。さらに、本発明で得られた樹脂中において、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等の少

なくとも1種以上のモノマーを重合させたハイブリッド体としても使用できる。

【0031】本発明の熱線吸収塗料は、近赤外線吸収能を有する合成樹脂水分散体単独で用いることもできるが、さらに水性塗料等に加えることで簡単に作製され、用いることができる。その際、上記合成樹脂水分散体の添加量は、目的とする近赤外線吸収能や、塗料を塗布したときの膜厚等によって異なるが、通常、基材にコーティングしたときの膜の吸収波長において、その吸収極大波長での透過率が0~80%になるように調製する。本発明で用いられる水性塗料としては、「水性コーティングの最新技術」、51~106頁(シーエムシー、1990年)等に記載の水性アクリル樹脂塗料、水性ウレタン樹脂塗料、水性ポリエステル樹脂塗料等が挙げられるが、これらに制限されるものではない。

【0032】本発明の熱線吸収フィルターは、上記で得られた近赤外線吸収能を有する合成樹脂水分散体、あるいは、熱線吸収塗料を、樹脂板、フィルムあるいはガラス等の透明な基材上に、パーコーター、ブレードコーター、スピンコーター、リバースコーター、ダイコーター、あるいはスプレー等でコーティングする方法や、フローコート等によるコーティング方法によって製造される。

【0033】

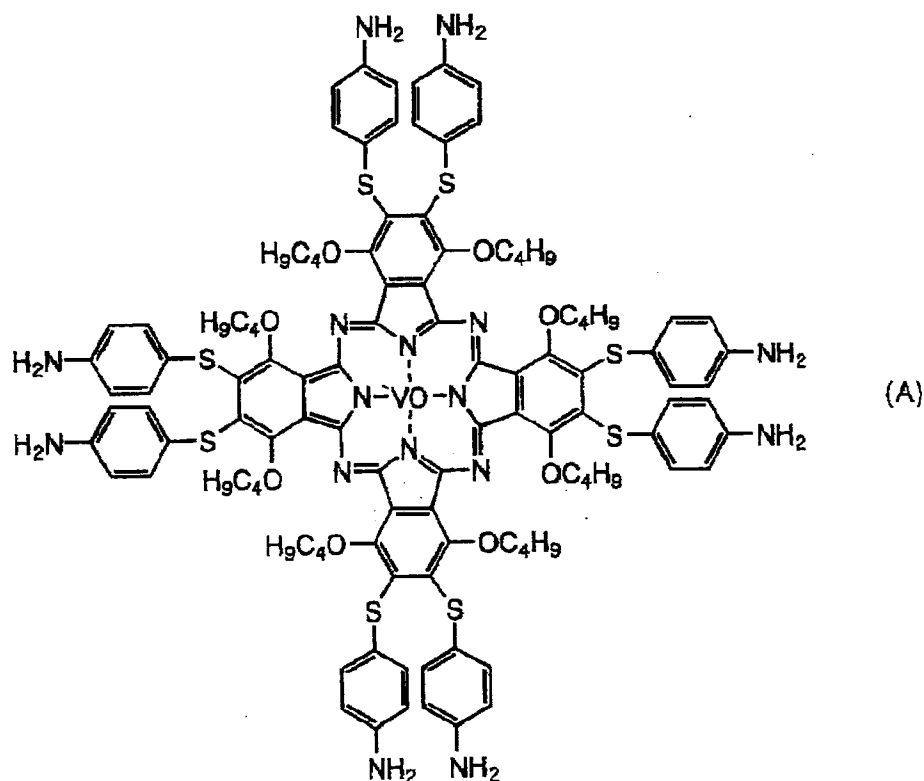
【実施例】以下本発明を更に具体的に説明するため、実施例、比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例1 水性ウレタン樹脂-1の合成

温度計、攪拌機、窒素導入管、冷却管を備えた2000mlの4つ口フラスコに、オレスターQ4646B(三井東圧化学社製、ポリエステルポリオール、分子量522)を140.8g、トリメチロールプロパン1.4g、2, 2-ジメチロールプロピオン酸16.1g、イソホロンジイソシアネート111.6g、下記に示す化合物(A)(化2)を1.3g、N-メチル-2-ピロリドン35.9g、及び酢酸エチルを179.5gを仕込み、90℃で6時間反応させた。その後、60℃迄冷却し、トリエチルアミン11.9gを添加し、この温度下で30分混合させた。得られたプレポリマーを、70℃の脱イオン水392.6g中に1時間かけて徐々に滴下した。得られた水性ワニスを40℃で減圧脱溶剤し、酢酸エチルを除去することにより、固形分38.1%、固形分酸価24.9KOHmg/gの水性ウレタン樹脂-1を得た。

【0034】

【化2】

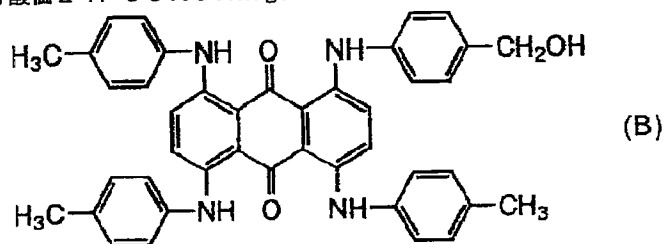


【0035】実施例2 水性ウレタン樹脂-2の合成
実施例1の樹脂製造において、化合物(A)を下記化合物(B) (化3) 2gに代えた以外は、同様な方法で、固形分39.3%、固形分酸価24.99 KOHmg/

gの水性ウレタン樹脂-2を得た。

【0036】

【化3】



比較例1 水性ウレタン樹脂-3の合成

実施例1において化合物(A)を使用しなかったこと以外は、実施例1と同様にして、固形分38%、固形分酸価24.9 KOHmg/gの水性ウレタン樹脂-3を得た。

【0037】上記の実施例、比較例で得られた水性ウレタン樹脂-1~3を、ガラス板上に乾燥後のフィルム膜厚が10μになるように塗工し、25℃で乾燥後、サンシャインウェザメーターで300時間照射した。下記の方法で、耐溶剤性の塗膜及び耐光性試験前、試験後の熱線透過率を測定し、その結果を第1表(表1)に示した。なお、水性ウレタン樹脂-3については、水性ウレ

タン樹脂に、色素として化合物(A)を添加して評価した。

・光学特性評価：JIS R3106 に準じ、島津製作所製UV3100型分光光度計で、熱線透過率(Te)を測定した。ここでTeの値が小さいほど熱遮断能が高いことを示す。

・耐溶剤性：キシレンを含浸させたガーゼで塗膜表面を50往復ラビングした。試験後の塗膜の状態を目視観察にて評価した。

・外観：塗膜の外観を目視観察にて評価した。

【0038】

【表1】

第 1 表

配合量			T e (%)	耐溶剤性評価		耐光性
水性ウレタン樹脂 種類	樹脂 量	化合物 (A)		試験後の T e (%)	外観	
樹脂-1	100 g	0 g	33.5	33.8	異常なし	良好
樹脂-2	100 g	0 g	36.9	37.1	異常なし	良好
樹脂-3	100 g	0.9 g	35.1	65.9	色素溶出	色素ブリード

化合物 (A) : 20%アセトン溶液

比較例 1 で得られた水性ウレタン樹脂-3 を用いて得られたフィルムでは、耐溶剤性試験において、色素の溶出が見られた。また、耐溶剤性試験後の T e 値が大きくなったことから色素の溶出が確認され、耐溶剤性が不良であった。さらに耐光性も不良であった。

【0039】実施例 3 ~ 12

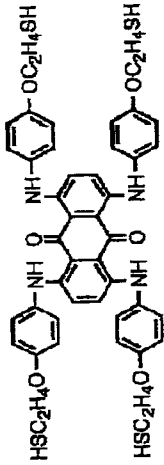
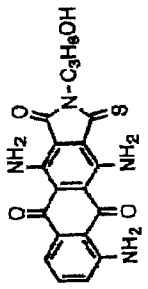
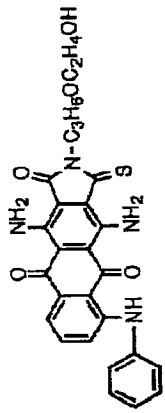
実施例 1 において、化合物 (A) を第 2 表 (表 2 ~ 6)

に示す化合物に代えた以外は、同様にして水性ウレタン樹脂を得、この樹脂を用いて、フィルム (熱線遮断材) を作製し、同様に評価した。その結果を第 2 表に示した。いずれも小さい T e 値を示し、熱線遮断効果があった。さらに、基材からの色素の溶出がなく、耐溶剤性に優れ、また、耐光性も良好であった。

【0040】

【表 2】

第2表

実施例	化合物	Te (%)	耐溶剤性評価		耐光性
			試験後のTe (%)	外観	
3		35.1	35.3	異常なし	良好
4		40.5	40.6	異常なし	良好
5		38.8	38.9	異常なし	良好

【0041】

【表3】

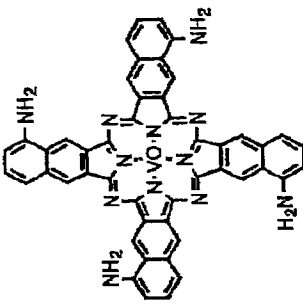
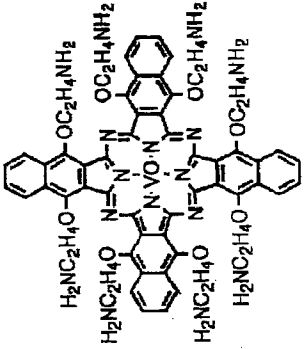
第2表 (続き)

実施例	化合物	Te (%)	耐溶剤性評価		耐光性
			試験後のTe (%)	外観	
6		38.6	38.9	異常なし	良好
7		35.5	35.7	異常なし	良好

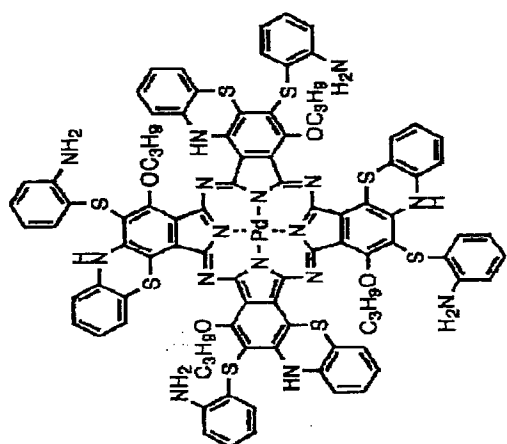
第2表 (続き)

実施例	化合物	Te (%)	耐溶剤性評価		耐光性
			試験後のTe (%)	外観	
8		32.5	32.8	異常なし	良好
9		36.9	37.0	異常なし	良好

第2表 (続き)

実施例	化合物	Te(%)	耐溶剤性評価		耐光性
			試験後のTe (%)	外観	
10		38.1	38.4	異常なし	良好
11		39.5	39.8	異常なし	良好

第2表 (続き)

実施例	化合物	Te (%)	耐溶剤性評価		耐光性
			試験後のTe (%)	外観	
12		42.3	42.5	異常なし	良好

【0045】

【発明の効果】本発明の合成樹脂水分散体は、その樹脂骨格中に近赤外線領域の波長を吸収する化合物が化学的に結合されているので、該合成樹脂水分散体から形成された熱線吸収フィルターは、

1. 熱線遮断性に優れる、
2. 耐候性、耐薬品性に優れる、

3. 色素の溶出、ブリードがなく、長期にわたって安定である、

等の特徴を有する。また、塗布系が水系であり、揮発成分がもたらす環境への負荷が低減され、さらに該水分散体、熱線吸収塗料を使用する際には従来の溶剤型樹脂、あるいは溶剤型塗料と比較して、火災、溶剤臭等による環境及び人体への危険性が著しく低い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6 識別記号
C 0 9 K 3/00 1 0 5
G 0 2 B 5/22

F I
C 0 9 K 3/00 1 0 5
G 0 2 B 5/22

(72) 発明者 清野 和浩
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 東圧化学株式会社内

(72) 発明者 高後 修
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 東圧化学株式会社内
(72) 発明者 菊田 佳男
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 東圧化学株式会社内